

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-277904

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G09B 23/00

G11B 7/24

(21)Application number : 10-099829

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 30.03.1998

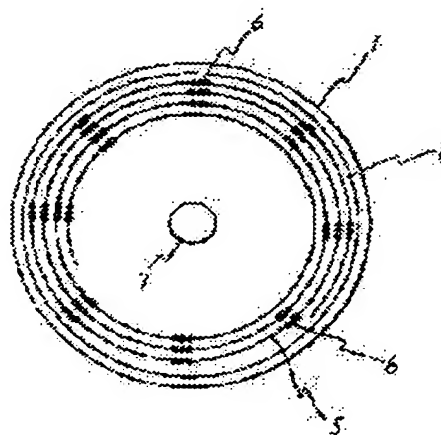
(72)Inventor : NAGANO HIDEKI
NAGATAKI YOSHIYUKI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance water resistance and preservative stability by allowing a recording layer to contain a nitroso-compound and aluminum salt.

SOLUTION: A postscript type disc is manufactured, which contains cyanin coloring matter, a nitroso-compound and aluminum salt in a recording layer. Polycarbonate resin is injection molded to manufacture a disc-shaped transparent substrate having preformat patterns formed thereon and a central hole in its center. Preformat patterns are provided with a guide grooves 5 to allow a recording and reproduction laser beam to follow, recording tracks 8 defined by the guide grooves 5, and prebits 6 to display a section address or a standard clock. The guide grooves 5 are formed in a concentric spiral or in a concentric shape. Also, the guide grooves 5 can be detected from wobble grooves. Furthermore, the guide grooves 5 and prebits 6 can be formed in different depths respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-A-11-277904

published on October 12, 1999

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-277904

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	F I
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26 Y
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00 L
G 1 1 B 7/24	5 1 6	G 1 1 B 7/24 5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-99829	(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月30日	(72) 発明者	長野 秀樹 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	長瀬 義幸 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 川北 喜十郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

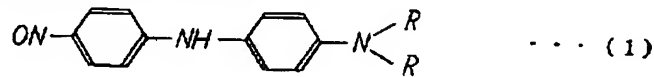
(57) 【要約】

【課題】 良好な記録特性及び反射率を長期間維持することができる有機色素を記録層に用いた光記録媒体を提供する。

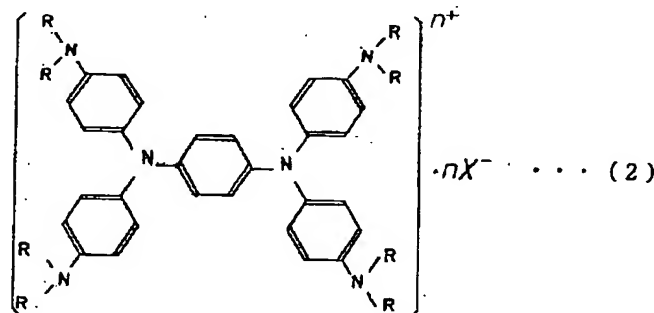
【解決手段】 光記録媒体は基板上にシアニン系有機色素*

* 素を含む記録層を備える。記録層は一般式(1)で表されるニトロソ化合物及び一般式(2)で表されるアミニウム塩をシアニン系色素の劣化防止剤として含む。

【化1】



【化2】



1

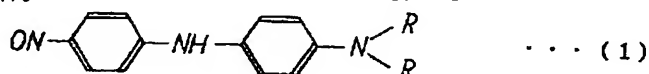
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にシアニン系有機色素を含む記録層を備える光記録媒体において、上記記録層が、ニトロソ化合物及びアミニウム塩を含むことを特徴とする光記録媒体。

＊【請求項2】 上記ニトロソ化合物が下記一般式(1)で表わされる化合物であり、上記アミニウム塩が下記一般式(2)で表わされる化合物である請求項1に記載の光記録媒体。

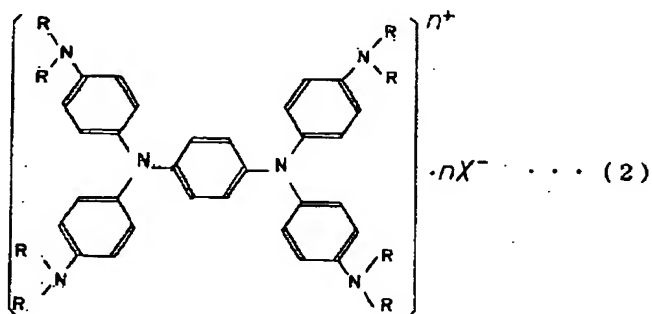
【化1】



(式中、Rは、それぞれ、同一でも異なってもよく、アルキル基、芳香族炭化水素基及び水素からなる群から選

※はれる一種を示す。)

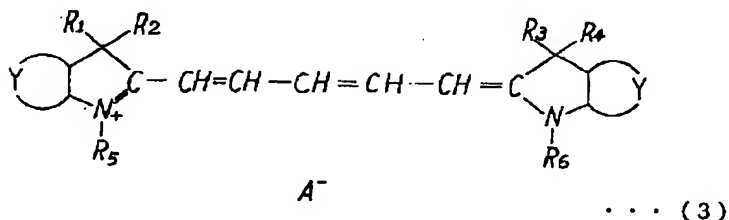
【化2】



(式中、Rは、それぞれ、同一でも異なってもよく、アルキル基、芳香族炭化水素基または水素を示し、X⁻は有機陰イオン、ハロゲンイオン、金属錯体イオン及びハロゲン化物イオンからなる群から選ばれる一種を示し、nは1または2である。)

★【請求項3】 上記シアニン系有機色素が、下記一般式(3)、(4)及び(5)で表わされる化合物からなる群から選ばれた一種である請求項1または2に記載の光記録媒体。

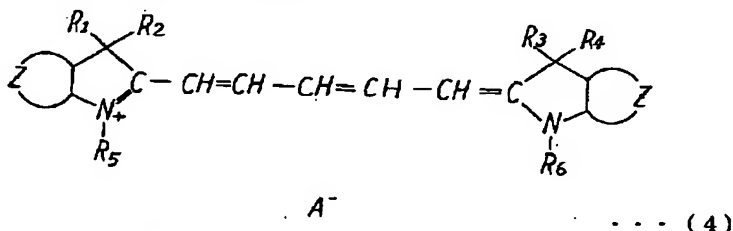
★ 【化3】



(式中、Yはベンゼン環または置換ベンゼン環を形成する原子群であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は、それぞれ、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルカルボキシ基及びア

☆ルキルスルホニル基からなる群から選ばれた一種を示し、A⁻は有機陰イオン、ハロゲンイオン、金属錯体イオン及びハロゲン化物イオンからなる群から選ばれた一種を示す。)

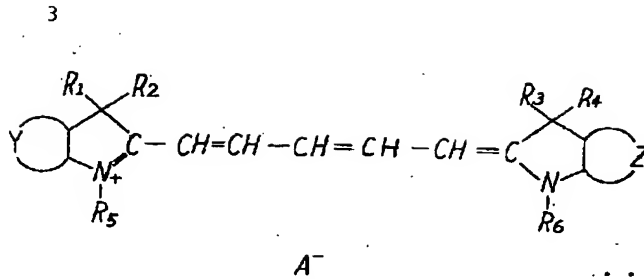
【化4】



(式中、Zはナフタレン環または置換ナフタレン環を形成する原子群であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は、それぞれ、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルカルボキシ基及

びアルキルスルホニル基からなる群から選ばれた一種を示し、A⁻は有機陰イオン、ハロゲンイオン、金属錯体イオン及びハロゲン化物イオンからなる群から選ばれた一種を示す。)

【化5】



..... (5)

(式中、Yはベンゼン環または置換ベンゼン環を形成する原子群を示し、Zはナフタレン環または置換ナフタレン環を形成する原子群を示し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は、それぞれ、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルカルボキシ基及びアルキルスルホニル基からなる群から選ばれた一種であり、A⁻は有機陰イオン、ハロゲンイオン、金属錯体イオン及びハロゲン化物イオンからなる群から選ばれた一種を示す。)

【請求項4】 上記記録層がシアニン系色素40～97重量%とニトロソ化合物及びアミニウム塩の混合物3～60重量%とから構成され、ニトロソ化合物とアミニウム塩の重量混合比がニトロソ化合物/アミニウム塩=20/80～80/20であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の光記録媒体。

【請求項5】 上記ニトロソ化合物とアミニウム塩の重量混合比が、ニトロソ化合物/アミニウム塩=50/50～25/75であることを特徴とする請求項4に記載の光記録媒体。

【請求項6】 上記光記録媒体が、基板上に記録層、反射層及び保護層を順次積層した追記型光記録媒体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機色素系記録層を備えた光情報記録媒体に関し、さらに詳細には耐光性及び保存安定性に優れるとともに再生光に対して比較的高い反射率を有する追記型光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報化技術の発達により、小型で且つ大容量の記録媒体である光記録媒体が使用されている。かかる光記録媒体は、CD（コンパクトディスク）等の再生専用媒体、CD-R（コンパクトディスクレコーダブル）等の1回だけの書き込みが可能な追記型記録媒体、及び光磁気ディスクに代表される書換え可能な記録媒体に分類される。これらのうち追記型記録媒体としては、記録層に有機色素を用いたものが知られている。

【0003】特開平2-168446号公報には、高い反射率を有し、且つ情報の再生に関してはCDフォーマ

ットに準拠する出力信号が得られる書き込み可能な光情報記録媒体、すなわち追記型のCD（CD-R）が開示されている。この追記型CDは、プリフォーマットパターンが形成された基板上に、有機色素を含む記録層、反射層および保護層が順次積層された構造を有しており、情報の記録の際には、レーザー光を記録層に照射し、レーザー光の熱エネルギーによって記録層を構成する有機色素を変質させてその光学的特性を変化させるとともに、記録層の記録部の下地である透明基板の一部を変形させて記録を行なう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような追記型の光記録媒体の記録層に用いられる有機色素としてはシアニン系色素が知られている（特開昭58-112790、特開昭59-24692、特開平5-67349等）。しかしながら、シアニン系色素層は、一般に、太陽光、再生レーザー等の光により劣化し易い。この劣化の原因として自動酸化、紫外線による色素分子の開裂等が挙げられるが、主には有機色素層中で、酸素が一重項電子状態に励起され、この一重項酸素が色素分子内の不飽和基と反応するためであると考えられる。記録層を構成する有機色素の耐光性を向上させるため、記録層に一重項酸素クエンチャーを添加した光記録媒体が特開昭59-55795号公報等において提案されているが、耐光性として十分ではない。

【0005】出願人らは、特開平5-67349号公報において、光記録媒体の有機色素材料に劣化抑制剤としてアミニウム塩を含有させることによって光記録媒体の耐光性及び保存安定性を向上させることを開示した。また、シアニン色素の劣化防止剤としてアミニウム塩化合物を用いた光記録媒体は、特許第2551474号にも開示されている。しかしながら、アミニウム塩は再生レーザー光の波長770～790nmに吸収帯が存在するため、再生光を一部吸収することにより反射率が低下してしまう。例えば、CD-Rでは再生光に対する反射率が65%は必要とされているため、かかる反射率の低下は望ましくない。

【0006】また、光記録媒体の有機色素の劣化防止剤としてニトロソ化合物を用いた光記録媒体が、例えば、特願平2-300287号に開示されている。

【0007】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消することにより、耐光性及び保存安定性に優れると

ともに高い反射率を有する有機色素記録層を備えた光情報記録媒体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、基板上にシアニン系有機色素を含む記録層を備える光記録媒体において、上記記録層が、ニトロソ化合物及びアミニウム塩を含むことを特徴とする光記録媒体が提供される。

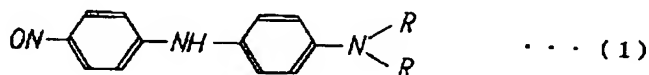
【0009】本発明の光記録媒体では、記録層に用いられるシアニン系有機色素の劣化を防止するための添加剤としてニトロソ化合物とアミニウム塩を併用している。ニトロソ化合物とアミニウム塩とを併用することにより、シアニン系有機色素の劣化を防止するとともに光記録媒体を再生する際に必要な良好な反射率を維持することができる。本発明者らの知見によれば、上記記録層を、シアニン系色素40～97重量%と、ニトロソ化合物及びアミニウム塩の混合物3～60重量%とから構成*

*した場合であって、ニトロソ化合物とアミニウム塩をニトロソ化合物／アミニウム塩＝20／80～80／20の重量比で混合するのが一層有効であることがわかった。特に、上記ニトロソ化合物とアミニウム塩の重量混合比を、ニトロソ化合物／アミニウム塩＝50／50～25／75に調製することによって、アミニウム塩またはニトロソ化合物を単独で用いるよりシアニン系色素の劣化が防止されるとともに、追記型光記録媒体の再生に必要な所定の反射率を維持することができることがわかった。

【0010】本発明の光記録媒体に用いるニトロソ化合物として、下記一般式(1)で表されるニトロソ化合物がシアニン色素に対して劣化防止機能を良好に果たすために好ましい。

【0011】

【化6】



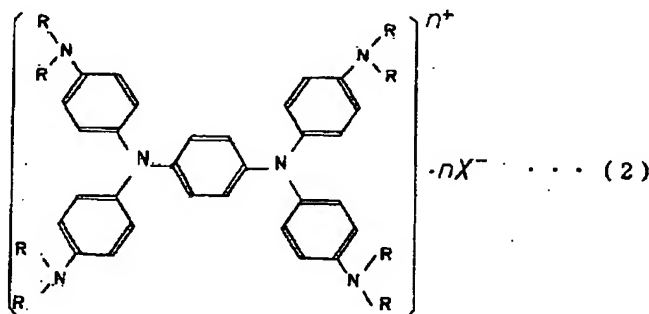
【0012】式中、Rは、同一または異なってもよく、炭化水素基または水素を示す。Rが炭化水素の場合、例えば、メチル基等のアルキル基、アリール基等の芳香族炭化水素基にし得る。

【0013】本発明の光記録媒体に用いるアミニウム塩※

※として下記一般式(2)で表わされた化合物が好ましい。

【0014】

【化7】



【0015】式中、Rは、同一または異なってもよく、炭化水素基または水素を示す。Rが炭化水素の場合、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、アリール基等の芳香族炭化水素基にし得る。式中、X⁻は、対イオンを示し、有機陰イオン、ハロゲンイオン、金属錯体イオンまたはハロゲン化物イオンを示し、例えば、Cl⁻、I⁻、ClO₄⁻等または陰イオン性色素等にし得る。nはイオン価数を示し、1または2である。

【0016】本発明の光記録媒体の記録層を構成する有機色素はシアニン系色素が用いられる。シアニン系色素系以外の色素、例えば、スクアリウム色素、アズレニ

ウム系色素等のポリメチン系色素、フタロシアニン系色素のような大環状アザアヌレン系色素、ジチオール系色素等をシアニン系色素に添加してもよい。また、上記記録層には、一重項酸素クエンチャー、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、還元剤などの劣化防止剤を加えてもよい。

【0017】記録層を構成するシアニン系色素と劣化防止剤との割合は、光記録媒体の記録層を構成する有機色素100重量部に対して劣化防止剤5～60重量部、更には、劣化防止剤を10～30重量部にするのが好ましい。また、記録層に、必要に応じてアクリル樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアル

コール等の樹脂も加えてもよい。

【0018】上記記録層を基板上に形成するには、真空蒸着、スパッタ等のドライプロセスを用いてもよいが、上記記録膜を構成する有機材料をメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ系、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系の溶剤に1~10%溶解させて、スピンコート法により成膜するウェットプロセスを用いるほうが好ましい。色素層の膜厚は300~3000Å（オングストローム）が好ましく、更には500~2000Å（オングストローム）が一層好ましい。

【0019】本発明の光記録媒体は、追記型記録媒体、特に、追記型CD（CD-R）として用いるのが好適である。このため、基板上に、記録層、反射層および保護層を積層した構造が一般的である。

【0020】基板として、アクリル、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルペンテン、ポリオレフィン、エポキシ等の透明樹脂基板材料を用いることができ、かかる材料をブリフォーマット信号がビットの形で形成されたスタンプ等を用いて射出成型するのが好適である。また、ガラスなどの透明セラミック板の片面に光硬化性樹脂のレプリカ層を形成したものを基板として用いることができる。

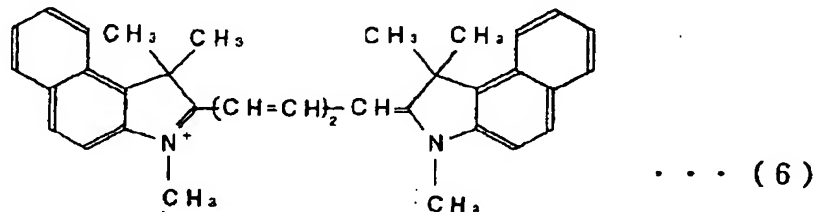
【0021】反射層は、金、アルミニウム、銀、銅、など任意の反射性物質またはこれらの材料を主成分とした合金を用いて、スパッタリング等のドライプロセスで記録層上に記録することができる。

【0022】保護層は、SiO₂、SiN、AlN、Al₂O₃などの無機材料や紫外線硬化樹脂、熱硬化性樹脂、二液混合型硬化樹脂、室温硬化型樹脂などの有機材料を反射層上に、例えば、スピンコートして形成することができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を、図面を参照しながら説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0024】実施例1



C104⁻

*この実施例では、記録層にシアニン系色素並びにニトロソ化合物及びアミニウム塩を含む追記型ディスクを製造するものとする。ポリカーボネート樹脂を射出成型して、ブリフォーマットパターンが形成され且つ中心部にセンター孔を有する円盤上の透明基板を作製した。得られた基板1の平面構造の概略を図2に示す。ブリフォーマットパターンには、記録/再生用のレーザービームを追従させるための案内溝5、案内溝5によって画定される記録トラック8、セクタのアドレスや基準クロックを表示するブリビット6が形成される。案内溝5はセンター孔7と同心円の渦巻き状もしくは同心円状に形成される。また、この案内溝5をウォブル溝としてもよく、それによって種類の情報をこのウォブル溝から検出することもできる。また、案内溝5およびブリビット6は、それぞれ異なる深さに形成することもできる。本実施例においてはウォブル溝を採用した。

【0025】上記のようにして作製されたポリカーボネート基板1上に以下のようにして記録層を形成した。下記構造式(6)に示すシアニン系色素6重量部と構造式(7)に示すシアニン系色素10重量部と構造式(8)に示すニトロソ化合物1重量部と構造式(9)に示すアミニウム塩3重量部を、1,2-ジクロロエタン190重量部とエチルセルソルブ190重量部の混合溶媒中に溶解した。得られた溶液を0.5μmのフィルターでろ過した後、ろ液をポリカーボネート基板1のブリフォーマットパターン形成面に膜厚100nmで塗布して色素層(記録層)とした(色素ディスクA)。

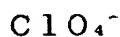
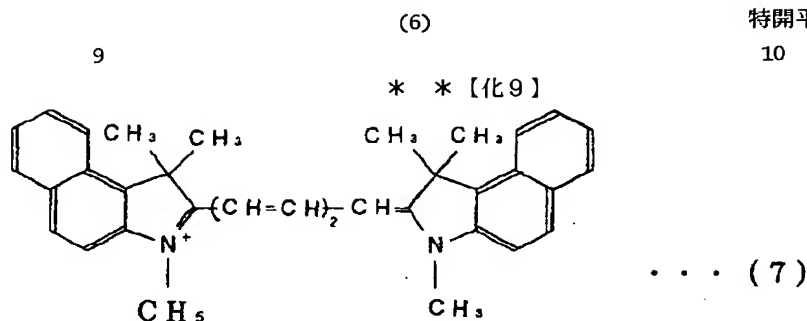
【0026】色素層を乾燥した後、色素層上にスパッタリング装置を用いてAu反射層を140nmで成膜した。最後に紫外線硬化樹脂をスピンコートにより膜厚3μmに塗布して保護層を形成した。

【0027】こうして得られた光ディスク(光ディスクA)は、図1に示したように、ポリカーボネート基板1上に、記録層2、Au反射層3及び紫外線硬化樹脂保護層4が順次積層されてなる構造を有する。

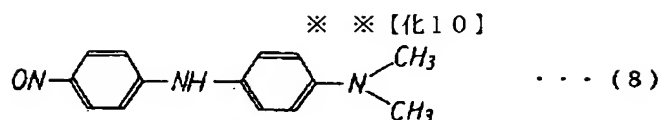
【0028】

【化8】

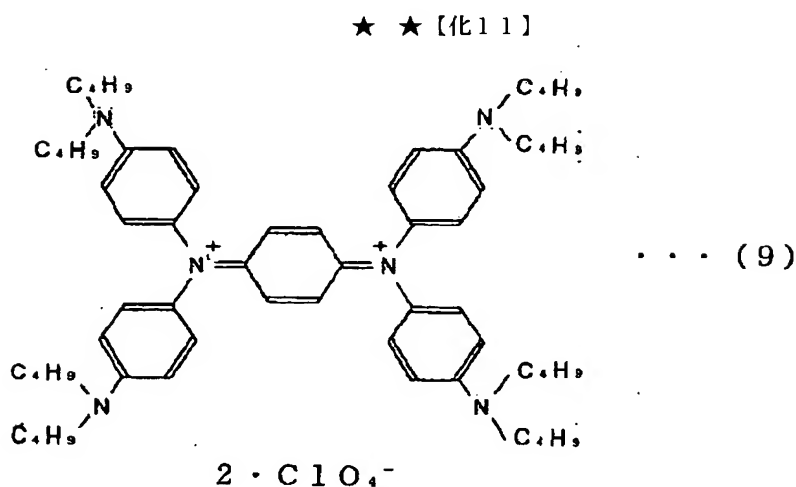
【0029】



【0030】



【0031】



【0032】実施例2

実施例1と同様にして作製したポリカーボネート基板1上に、前記構造式(6)に示すシアニン系色素6重量部と構造式(7)に示すシアニン系色素9重量部と構造式(8)に示すニトロソ化合物2重量部と構造式(9)に示すアミニウム塩2重量部を1, 2-ジクロロエタン190重量部とエチルセルソルブ190重量部の混合溶媒に溶解した。得られた溶液を0.5μmのフィルターでろ過した後、ろ液をポリカーボネート基板1のブリフォーマットパターンが形成された面に膜厚100nmで塗布して色素層(記録層)を形成した(色素ディスクB)。

【0033】色素層を乾燥した後、色素層上にスパッタリング装置を用いてAu反射層を140nmで成膜した。最後に紫外線硬化樹脂をスピンコートにより膜厚3μmに塗布して保護層を形成した(光ディスクB)。

【0034】実施例3

実施例1と同様にして作製されたポリカーボネート基板1上に前記構造式(6)に示すシアニン系色素6重量部と構造式(7)に示すシアニン系色素10重量部と構造式(8)に示すニトロソ化合物3重量部と構造式(9)に示すアミニウム塩1重量部を1, 2-ジクロロエタン190重量部とエチルセルソルブ190重量部の混合溶媒に溶解した。得られた溶液を0.5μmのフィルターでろ過した後、ろ液をポリカーボネート基板1のブリフォーマットパターンが形成された面に膜厚100nmで塗布して色素層(記録層)を形成した(色素ディスクC)。

【0035】色素層を乾燥した後、色素層上にスパッタリング装置を用いてAu反射層を140nmで成膜した。最後に紫外線硬化樹脂をスピンコートにより膜厚3μmに塗布して保護層を形成した(光ディスクC)。

【0036】比較例1実施例1と同様にして作製されたポリカーボネイト基板1上に前記構造式(6)に示すシアニン系色素6重量部と構造式(7)に示すシアニン系色素10重量部と構造式(8)に示すアミニウム塩4重量部を、1, 2-ジクロロエタン190重量部とエチルセルソルブ190重量部の混合溶媒に溶解した。得られた溶液を0.5 μ mのフィルターでろ過した後、ろ液をポリカーボネイト基板1のブリフォーマットパターンが形成された面に膜厚100nmで塗布して色素層(記録層)を形成した(色素ディスクD)。

【0037】色素層を乾燥した後、色素層上にスパッタリング装置を用いてAu反射層を140nmで成膜した。最後に紫外線硬化樹脂をスピンコートにより膜厚3 μ mに塗布して保護層を形成した(光ディスクD)。

【0038】比較例2

実施例1と同様にして作製されたポリカーボネイト基板1上に前記構造式(6)に示すシアニン系色素6重量部と構造式(7)に示すシアニン系色素10重量部と構造式(8)に示すニトロソ化合物4重量部を1, 2-ジクロロエタン190重量部とエチルセルソルブ190重量部の混合溶媒に溶解した。得られた溶液を0.5 μ mのフィルターでろ過した後、ろ液をポリカーボネイト基板1のブリフォーマットパターンが形成された面に膜厚100nmの色素層(記録層)を形成した(色素ディスクE)。

【0039】色素層を乾燥した後、色素層上にスパッタリング装置を用いてAu反射層を140nmで成膜した。最後に紫外線硬化樹脂をスピンコートにより膜厚3 μ mに塗布して保護層を形成した(光ディスクE)。

【0040】上記実施例1~3並びに比較例1, 2で得られた光ディスクA~Eを、線速4.8m/secで回転させ、波長780nmの半導体レーザーを用いてEFM信号を13mWのレーザーパワー(出力値)で記録した。信号を記録した光ディスクの反射率をCD-ROM検査機により測定した。上記実施例1~3並びに比較例1及び2で得られた光ディスクA~Eのディスクの反射率を測定し、記録層中の劣化抑制剤混合物中に占めるニトロソ化合物及びアミニウム塩の含量(重量%)に対するディスクの反射率の関係を図3に示す。アミニウム塩の含量が多いほどディスクの反射率は減少しており、アミニウム塩の含量が75%以下である本発明による実施例1~3及び比較例1の光ディスクは65%以上の高い反射率を示す。

【0041】上記実施例1~3並びに比較例1, 2で得られた色素のみがコーティングされた色素ディスクA~Eを、温度30度、相対湿度80%、照度9000Lx(キセノンランプ)の環境下に500時間置き、耐環境試験を行った。上記実施例1~3並びに比較例1, 2で得られた色素ディスクA~Eの環境試験前及び環境試験後

の吸光度をそれぞれ測定した。各ディスクの吸光度は白色光をディスクの記録トラック領域に照射して、実施例に用いたシアニン系色素の最大吸収波長である680nmの反射光の強度を測定した。環境試験前の吸光度を100としたとき、環境試験後の色素ディスクの吸光度を環境試験後の色素の残存率(%)として表わす。記録層中の劣化抑制剤に占めるニトロソ化合物及びアミニウム塩の含量に対する色素ディスクの色素残存率の関係を図4に示す。アミニウム塩の含量が25%以上である実施例1~3及び比較例1の色素ディスクは上記環境に500時間置かれてもディスクの吸光率は変化が緩やかだったのに対して、劣化抑制剤がニトロソ化合物のみである比較例2の色素ディスクEは吸光度が500時間経過に著しく下降したことがわかる。また、ニトロソ化合物が劣化抑制剤中に25%以上含まれることにより、劣化抑制剤がアミニウム塩100%で構成される色素ディスクDと同等の耐光性及び保存安定性を示し、アミニウム塩とニトロソ化合物を同時添加する相乗効果を奏することが明らかになった。

【0042】上記実施例では、追記型光ディスクを用いて本発明を説明してきたが、本発明の光記録媒体はこれに限定されず、有機色素を記録層中に含む任意の光記録媒体に適用可能である。

【0043】

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、記録層にニトロソ化合物及びアミニウム塩を添加剤として同時に含むことにより、耐光性及び保存安定性に優れるとともに再生光に対する高い反射率を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に従う光記録媒体の概略断面図である。

【図2】本発明の実施例に従う光記録媒体の平面図である。

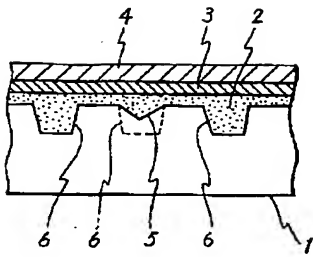
【図3】本発明の実施例及び比較例に従う光記録媒体のニトロソ化合物及びアミニウム塩の添加量と光ディスクの反射率の関係を表わすグラフである。

【図4】本発明の実施例及び比較例に従う光記録媒体のニトロソ化合物及びアミニウム塩の添加量と光暴露試験後のシアニン色素残存量の関係を表わすグラフである。

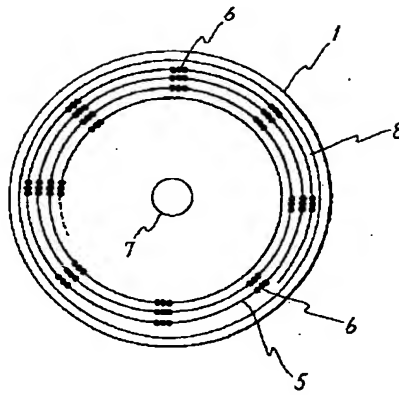
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 色素層
- 3 反射層
- 4 保護層
- 5 案内溝
- 6 ビット
- 7 センター孔
- 8 トラック
- 10 光記録媒体

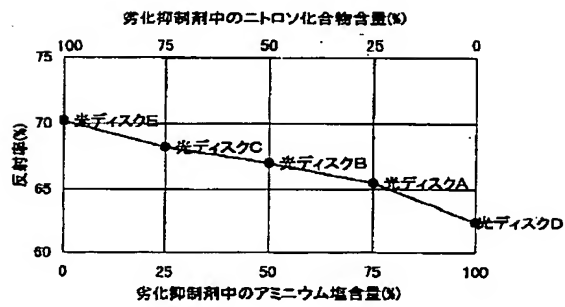
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

